

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138375

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C08J 3/00

C08G 77/32

// C08L 83:02

(21)Application number : 05-283726

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 12.11.1993

(72)Inventor : YOKOGAWA HIROSHI
YOKOYAMA MASARU
TAKAHAMA KOICHI
KAMIGAKI YURIKO

(54) PREPARATION OF HYDROPHOBIC AEROGEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare at high efficiency a production of a hydrophobic aerogel having hydrophobicity enough to prevent long-term deterioration in light transmittance and heat-insulation properties due to water or moisture and being made in a crack-free state.

CONSTITUTION: This preparation process is the one for obtaining an aerogel comprising a step of performing the supercritical drying of a gel-like compound obtained by hydrolyzing an alcoxysilane compound and polycondensing the hydrolyzate, wherein the step of performing the supercritical drying of the gel-like compound comprises a step of reacting the gel-like compound with a hydrophobicity improver having a functional group reactive with the silanol group and a hydrophobic group in a supercritical stream of the dispersing medium and a step of removing the dispersing medium from the gel-like compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2725573

[Date of registration] 05.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 05.12.2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138375

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

| | | | | |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 J 3/00 | CFH | | | |
| C 0 8 G 77/32 | NUD | | | |
| // C 0 8 L 83:02 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平5-283726 | (71) 出願人 | 000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)11月12日 | (72) 発明者 | 横川 弘 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 横山 勝 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 高濱 孝一 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 佐藤 成示 (外1名) 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 疎水性エアロゲルの製法

(57) 【要約】

【目的】 疎水性を高めることにより水や湿気などによる透光性と断熱性の経時的な劣化を回避し、生産効率良く、また、ひび割れのない状態で作製することができる疎水性エアロゲルの製法を提供する。

【構成】 アルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合して得られたゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を含むエアロゲルを得る製法において、上記ゲル状化合物の超臨界乾燥工程が、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基を有する疎水化処理剤を、分散媒の超臨界流体中で上記ゲル状化合物に反応させる工程と、このゲル状化合物より上記分散媒を除去する工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合して得られたゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を含むエアロゲルを得る製法において、上記ゲル状化合物の超臨界乾燥工程が、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基を有する疎水化処理剤を、分散媒の超臨界流体中で上記ゲル状化合物に反応させる工程と、このゲル状化合物より上記分散媒を除去する工程を含むことを特徴とする疎水性エアロゲルの製法。

【請求項 2】 上記シラノール基に対して反応する官能基がハロゲン、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルコキシル基、及び水酸基からなる群の中から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項 3】 上記疎水基がアルキル基、フェニル基、及びそれらのフッ化物からなる群の中から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の疎水性エアロゲルの製法。

【請求項 4】 上記疎水化処理剤が有機シラン化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれかの疎水性エアロゲルの製法。

【請求項 5】 上記分散媒の超臨界流体が、超臨界二酸化炭素、又は、二酸化炭素に溶剤が溶解して形成された混合超臨界流体のいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれかの疎水性エアロゲルの製法。

【請求項 6】 請求項 1 のゲル状化合物は、アルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合した後に水で洗浄して得られたものであることを特徴とする請求項 1 の疎水性エアロゲルの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合して得られたゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を含むエアロゲルを得る製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 透光性を有する断熱材料として有用なエアロゲルの製法として、米国特許第 4402927 号、米国特許第 4432956 号、米国特許第 4610863 号に開示されている如く、アルコキシシラン（別にシリコンアルコキシド、アルキルシリケートとも称する）を加水分解し、縮重合して得られるゲル状化合物を分散媒の存在下で、この分散媒の臨界点以上の超臨界条件で乾燥する方法が知られている。

【0003】 ところが、これらの方法で得られたエアロゲルは、骨格を形成するシリカの表面にシラノールを有しているため吸湿性が発現し、雰囲気中の水分を表面に吸着する。また、さらに吸着した水分により親水性の高いシラノール基を形成し、雰囲気中の水分を経時とともに吸着する。その結果、エアロゲルは、透光性や断熱性等の光学的、熱的な特性が低下し、さらに、この水分の

2

吸着に起因する収縮に伴って寸法の変化や割れが生じ、その結果、品質、性能の劣化を招き、実用性に欠ける点で問題があった。

【0004】 そこで、上記欠点を解消するために、本発明者等は、上記ゲル状化合物を液体溶媒中で疎水化処理した後に、超臨界乾燥を行うことによって、特性が経時的に劣化しないエアロゲルの製法（特願平 4-17942、特願平 4-255085）を見いだした。しかし、この製法では、ゲル状化合物内への疎水化処理剤の拡散速度が遅いため、疎水化処理の反応に長時間を要し生産の効率が悪い。また、ゲル状化合物の表面部分と中心部分とで疎水化の程度が必ずしも均一でないので、厚いエアロゲルを作製すると、超臨界乾燥の際に、ひび割れが発生し易い欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の事実を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、疎水性を高めることにより水や湿気などによる透光性と断熱性の経時的な劣化を回避し、生産効率良く、また、ひび割れない状態で作製することができる疎水性エアロゲルの製法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る疎水性エアロゲルの製法は、アルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合して得られたゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を含むエアロゲルを得る製法において、上記ゲル状化合物の超臨界乾燥工程が、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基を有する疎水化処理剤を、分散媒の超臨界流体中で上記ゲル状化合物に反応させる工程と、このゲル状化合物より上記分散媒を除去する工程を含むことを特徴とする。

【0007】

【作用】 本発明では、超臨界乾燥中にエアロゲルの骨格を形成するシリカの表面に存在するシラノール基の水酸基が疎水化処理剤の疎水基で置換され、消滅しているので、得られるエアロゲルは雰囲気中の水分を吸着することもなく、吸水による経時的な特性の低下を回避できる。特に、この疎水化処理剤が加熱、加圧された超臨界流体の状態にある分散媒中に併存するので、この分散媒中へ疎水化処理剤の拡散が素早く、且つゲル状化合物の内部まで疎水化でき、疎水化の効果を上げることができる。さらに、疎水化処理剤の拡散がゲル状化合物の内部まで均一に疎水化できるので、エアロゲルの表面部分と中心部分の疎水化の程度に差がなく、ひび割れの起きにくい疎水性エアロゲルが得られる。

【0008】 以下本発明を詳細に説明する。本発明はアルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合して得られたゲル状化合物を疎水化処理工程を含む超臨界乾燥工程で、超臨界乾燥させる。

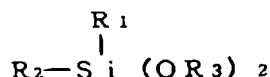
【0009】 本発明に用いられるアルコキシシラン化合

3

物としては、下式(化1)で表される2官能アルコキシシラン、下式(化2)で表される3官能アルコキシシラン、下式(化3)で表される4官能アルコキシシラン、及び、下式(化4)で表されるアルコキシシランのオリゴマーが挙げられる。

【0010】

【化1】



【0011】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、互いに独立に、炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基を示す。2個の R_3 は互いに同じであってよく、異なっているもよい。〕

【0012】

【化2】



【0013】〔式中、 R_4 、 R_5 は、互いに独立に、炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基を示す。3個の R_5 は互いに同じであってよく、異なっているもよい。〕

【0014】

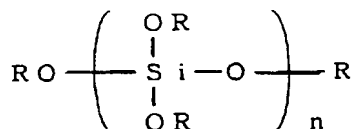
【化3】



【0015】〔式中、 R_6 は炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基を示す。4個の R_6 は互いに同じであってよく、異なっているもよい。〕

【0016】

【化4】



【0017】〔式中、 R はアルキル基又はフェニル基を示し、 n は重合度を示す整数である。但し、加水分解、縮重合を開始するまで構造的に安定な状態であれば、一部の OR 基が OH 基に置換されていても構わない。〕上記2官能アルコキシシランとしては、具体的には、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0018】上記3官能アルコキシシランとしては、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニル

4

トリエトキシシラン等が挙げられる。

【0019】上記4官能アルコキシシランとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

【0020】上記アルコキシシランのオリゴマーは、重合度が10（以下重合度が n のものは n 量体と記す。）以下であることが好ましいが、無色透明な液状であれば、これに限定されない。上記アルコキシシランのオリゴマーは、この重合度が均一な化合物である必要はなく、重合度の分布が存在したり、分子構造が鎖状、分岐状、及び環状で混在していても構わない。物質としての安定性や、ゲル状化合物を作製するための反応時間を考慮すれば、2～6量体のものが最も好ましい。上記アルコキシシランのオリゴマー内の R はアルキル基、フェニル基を表し、中でも、メチル基(CH_3)、エチル基(C_2H_5)が最も好ましい。具体的には、メトキシシランのオリゴマーの場合には平均分子量が250～700、エトキシシランのオリゴマーの場合には平均分子量が300～900のオリゴマーが最も好ましい。

【0021】本発明においては、上記アルコキシシランを効率良く加水分解し、縮重合を行うためには、アルコキシシランを含む反応系に予め触媒を添加しておくことが好ましい。上記触媒としては、例えば、塩酸、クエン酸、硝酸、硫酸、フッ化アンモニウム等の酸性触媒、及び、アンモニア、ピペリジン等の塩基性触媒が挙げられる。

【0022】さらに、上記反応系には、水と、水に溶解性を有し、且つ上記アルコキシシランを溶解する溶媒との混合液を用いると、加水分解と縮重合を連続で行うことができる。上記溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコールやアセトン、アセトニトリル等が挙げられる。ゲル状化合物の生成過程の加水分解反応でアルコールが生成すること、及び後述する超臨界乾燥を考慮すると、アルコールが最も好ましい。

【0023】上記アルコキシシラン、溶媒、水、及び必要に応じて用いられる触媒の混合比は、求めるエアロゲルの透光性、かさ密度、屈折率等の物性から適宜選択されるもので、限定されない。

【0024】上述のアルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合して得られたゲル状化合物の超臨界乾燥について説明する。超臨界乾燥すると、ゲル状化合物に含まれている分散媒の臨界点または臨界点より高温高圧の雰囲気中において、上記分散媒が抽出され、除去される。このような雰囲気中では分散媒の相移転、いわゆる気化、凝縮が起こらないため、分散媒を除去する際にゲル状化合物の構造体の破壊、凝集を抑制できる。このため、超臨界乾燥によって得られたエアロゲルは、多孔質なものとなる。

【0025】このゲル状化合物を超臨界乾燥させる際に

用いる分散媒としては、後述の疎水化処理剤が分解しない温度、圧力の条件下で超臨界状態にあるもので、且つこの分散媒の超臨界流体に上記疎水化処理剤が溶解するもので、例えば、エタノール、メタノール、ジクロロジフルオロメタン、二酸化炭素、水等の単独又は2種以上の混合系が挙げられる。

【0026】上記分散媒を単独で用いる場合は、一般には、この分散媒と、分散媒と同一の溶媒に溶媒置換を行ったゲル状化合物をオートクレーブ等の耐圧容器の中に一緒に入れ、容器内をこの分散媒の臨界点以上の温度、圧力まで上昇させ、ゲル状化合物に含まれている溶媒を除去する。上記分散媒を2種以上の混合で用いる場合は、例えば、耐圧容器内で混合した分散媒にゲル状化合物に含まれる溶媒が溶解し、一相状態で超臨界状態になるように圧力、温度を上昇させる方法、耐圧容器内でゲル状化合物に含まれる溶媒と同一の溶媒内に上記ゲル状化合物を併存させ、高圧状態で耐圧容器内、及び、ゲル状化合物中の溶媒を溶解性の高い別の分散媒に置換し、ほぼ置換を完結させてから、上記分散媒の超臨界状態にして、ゲル状化合物に含まれている溶媒を除去する方法等がある。

【0027】本発明においては、上記ゲル状化合物の超臨界乾燥工程が、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基を有する疎水化処理剤を、分散媒の超臨界流体中で上記ゲル状化合物に反応させる工程と、このゲル状化合物より上記分散媒を除去する工程を含む。上記疎水化処理剤は、シラノール基に対して反応する官能基と疎水基を有し、上記分散媒を超臨界状態とする条件で分解せず、且つ上記分散媒の超臨界流体に容易に溶解するものを用いる。シラノール基に対して反応する官能基としては、例えば、ハロゲン、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルコキシル基、及び水酸基が挙げられる。疎水基としては、例えばアルキル基、フェニル基、及びそれらのフッ化物等が挙げられる。疎水化処理剤は、上記官能基及び疎水基を、それぞれ1種のみを有してもよいし、2種以上を有してもよい。具体的には、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン等の有機シラン化合物が挙げられ、これ以外にも、酢酸、蟻酸、コハク酸等のカルボン酸や、メチルクロリド等のハロゲン化アルキル等の有機化合物が挙げられる。疎水化処理剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0028】上記疎水化を施す条件は、上記分散媒が超臨界状態をなし、且つ疎水化処理剤が分解をおこさない温度、圧力が適宜選択される。

【0029】本発明の製法は、特に限定されないが、例

えば以下のようにして行われる。まず、アルコキシシランに、溶媒、水、及び必要に応じて触媒を添加混合し、アルコキシシランを加水分解、縮重合させる。縮重合反応が十分に進行すると、反応混合物がゲル化したゲル状化合物となる。

【0030】このゲル状化合物は、必要に応じて、アルコキシシラン化合物を加水分解し、縮重合した後に水で洗浄したり、溶媒で洗浄したりしたものを用いる。

【0031】水で洗浄する場合、上記ゲル状化合物に含まれる溶媒が水に置換され、上記ゲル状化合物を構成するシリカの表面が有する官能基がシラノール基に変わる。その結果、後述する超臨界流体中で、ゲル状化合物と疎水化処理剤の反応が起こり易くなる。特に、アルコキシシランの加水分解、縮重合をアルコール溶媒で行う場合、ゲル化した直後のゲル状化合物はシリカ表面にアルコキシル基を幾分含んでいるため、このアルコキシル基が超臨界流体中で、ゲル状化合物と疎水化処理剤の反応を阻害する。その結果、アルコキシル基が残存した状態で超臨界乾燥を終了したエアロゲルは、当初は疎水性を有するものの、長期間経つとやがてアルコキシル基が雰囲気中の水分によって加水分解されシラノール基に変わり、経時的な特性の劣化が生じる。従って、ゲル状化合物を水で洗浄して得る方法は、上記加水分解、縮重合の溶媒にアルコールを用いる場合に有用であり、また、アルコキシシランを加水分解、縮重合する際に、アルコキシシラン、溶媒、及び水の配合比において水の割合が少ない場合程、有効である。

【0032】上記溶媒で洗浄する場合は、必要に応じて加熱し、いわゆる溶媒置換を行う。ゲル状化合物の溶媒が完全に添加した溶媒に置換されていることが好ましいが、必要に応じてこの加熱や溶媒置換の工程を省略してもよい。

【0033】次に、上記疎水化処理剤を、分散媒の超臨界流体中で上記ゲル状化合物に反応させた後に、上記分散媒をゲル状化合物より除去する。この超臨界乾燥する方法としては、例えば、上記ゲル状化合物に含有する溶媒の臨界点以上の温度、圧力とし、その状態で疎水化処理剤を添加してゲル状化合物内に拡散せしめると共に、ゲル状化合物と反応させ、その後に溶媒を除去する方法、又は、上記ゲル状化合物を液化二酸化炭素中で、例えば、20～25℃、50～100気圧程度の条件で浸漬して、ゲル状化合物に含まれる溶媒の全部又は一部を、この溶媒より臨界点の低い二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素の単独、又は、二酸化炭素と溶媒の混合物を分散媒とし、この分散媒の超臨界状態で疎水化処理剤を注入してゲル状化合物内に拡散せしめ、ゲル状化合物と反応させ、その後分散媒を除去する方法等が挙げられる。

【0034】上述のような製法によって得られるエアロゲルは、非常に微細なシリカ粒子からなる構造体であ

り、その粒子径は光の波長よりはるかに小さく、及び粒子空間は空気の平均自由行程より小さく均一なために、熱伝導率が小さく、且つ多孔体であるにもかかわらず透光性を有する。さらに、超臨界乾燥中にエアロゲルの骨格を形成するシリカの表面に存在するシラノール基の水酸基が疎水化処理剤の疎水基で置換され、消滅しているので、雰囲気中の水分を吸着することもなく、吸湿による経時的な劣化を防止できる。

【0035】本発明においては、上記疎水化処理剤は超臨界状態の分散媒に添加するので、疎水化処理剤の拡散が素早く、ゲル状化合物の内部まで疎水化でき、疎水化の効果を上げることができる。また、疎水化処理剤の拡散がゲル状化合物の内部まで均一に疎水化できるので、表面部分と中心部分の疎水化の程度に差がなく、エアロゲルの作製中にひび割れが起きにくい。

【0036】上述の如く、分散媒の超臨界流体中で疎水化処理を施すことにより、疎水化処理の効率が良く、透光性、断熱性に優れ、経時的な劣化がない疎水性エアロゲルを、ひび割れない状態で作製することができる。

【0037】

【実施例】以下本発明の実施例と比較例を挙げる。

【0038】実施例1

アルコキシシランとしてテトラメトキシシラン（東レダウコーニングシリコン株式会社製試薬）、溶媒としてエタノール（ナカライテスク株式会社製試薬）、水、及び触媒として15Nのアンモニア水を用いた。

【0039】上記テトラメトキシシランを30重量部（以下部と記す）、エタノールを828部、水を4部、15Nのアンモニア水を14部の比率で配合し、室温で1分間攪拌しながら加水分解を進め、直径50mmの容器内で静置し、ゲル化させた。さらに、エタノールを加え、50℃で加熱し、さらにエタノールの添加を繰り返して、乾燥しないように縮重合を加速し、直径50mmで、厚さが、5mmと、20mmの2種類のゲル状化合物を得た。

【0040】次に、耐圧容器として容積2リットルの超臨界ガス抽出分離装置（株式会社AKICO製、型式S-2-2）を用い、上記ゲル状化合物を18℃、55気圧の液化二酸化炭素中に入れた。耐圧容器内をエタノールと二酸化炭素の混合物を分散媒として満たし、この分散媒の超臨界条件である80℃、160気圧にした。

【0041】この超臨界状態の雰囲気中、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンを0.6モル添加し、2時間かけて疎水化処理剤を超臨界流体中に拡散させ、この超臨界流体中にゲル状化合物を放置し疎水化を施した。その後、超臨界状態の二酸化炭素を流通した後に減圧し、ゲル状化合物に含まれるエタノールと二酸化炭素を除去した。疎水化処理剤投入から減圧までの時間は15時間を要した。その後、耐圧容器から取り出し、厚さ5mmと20mmの疎水性エアロゲルを得た。

【0042】実施例2

疎水化処理剤として、実施例1のヘキサメチルジシラザンに代えて、トリメチルクロロシランとした以外は、実施例1と同様の条件で実施し、疎水性エアロゲルを得た。

【0043】実施例3

実施例1と同様の条件で実施し、ゲル状化合物を得た。このゲル状化合物を18℃、55気圧の液化二酸化炭素中に入れ、ゲル状化合物内のエタノールを二酸化炭素に置換する操作を行った。分散媒を二酸化炭素とし、耐圧容器内を二酸化炭素の超臨界条件である40℃、80気圧にし、この超臨界状態の流体中に、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンを添加し、実施例1と同様に超臨界乾燥を行い疎水性エアロゲルを得た。

【0044】実施例4

分散媒にエタノールを用い、耐圧容器内をエタノールの超臨界条件である250℃、80気圧にした以外は実施例1と同様の条件で実施し、疎水性エアロゲルを得た。

【0045】実施例5

20 アルコキシシランとしてテトラエトキシシラン、溶媒としてエタノール、及び触媒として0.04Nのフッ化アンモニウム水溶液を用いた。

【0046】上記テトラエトキシシランを21部、エタノールを25部、0.04Nのフッ化アンモニウム水溶液を9部の比率で配合し、1分間攪拌後に室温で1日静置し、ゲル化させた。さらに、エタノールを加え、50℃で加熱し、さらにエタノールの添加を繰り返して、乾燥しないように縮重合を加速し、直径50mmで、厚さが、5mmと、20mmの2種類のゲル状化合物を得た。このゲル状化合物は実施例1の条件で超臨界乾燥を行い疎水性エアロゲルを得た。

【0047】実施例6

アルコキシシランとしてテトラメトキシシランのオリゴマー（コロコート株式会社製、メチルシリケート51、平均分子量約470）、溶媒としてエタノール、水、及び触媒として15Nのアンモニア水を用いた。

【0048】上記テトラメトキシシランのオリゴマーを47部、エタノールを552部、水を27部、15Nのアンモニア水を13部の比率で配合し、1分間攪拌後に室温で1日静置し、ゲル化させた。さらに、エタノールを加え、50℃で加熱し、さらにエタノールの添加を繰り返して、乾燥しないように縮重合を加速し、直径50mmで、厚さが、5mmと、20mmの2種類のゲル状化合物を得た。このゲル状化合物は実施例1の条件で超臨界乾燥を行い疎水性エアロゲルを得た。

【0049】実施例7

50 実施例6と同様に配合し、1分間攪拌後に室温で1日静置し、ゲル化させて、直径50mmで、厚さが、5mmと、20mmの2種類のゲル状化合物を得た。このゲル状化合物は実施例3の条件で超臨界乾燥を行い疎水性エ

アロゲルを得た。

【0050】実施例 8

実施例 6 と同様に配合し、1 分間攪拌後に室温で 1 日静置し、ゲル化させた。さらに、水に浸漬して直径 50 mm で、厚さが、5 mm と、20 mm の 2 種類のゲル状化合物を得た。このゲル状化合物は実施例 3 の条件で超臨界乾燥を行い疎水性エアロゲルを得た。

【0051】比較例 1

実施例 1 において、超臨界乾燥の際に疎水化処理剤を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に実施し、エアロゲルを得た。

【0052】比較例 2

実施例 4 において、超臨界乾燥の際に疎水化処理剤を添加しなかった以外は実施例 4 と同様に実施し、エアロゲルを得た。

【0053】比較例 3

実施例 1 と同様の条件で直径 50 mm で、厚さが、5 mm と、20 mm の 2 種類のゲル状化合物を得た。

【0054】次に、疎水化処理として、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンを 1.2 モル/リットルの割合で溶解したトルエン溶液を用い、上記ゲル状化合物の容積で 5 倍の上記トルエン溶液に上記ゲル状化合物を

1 日間浸漬した。その後、110℃で 4 時間加熱しながら還流攪拌した。さらに、エタノール洗浄として、エタノール中に浸漬し、このエタノールの交換を繰り返し、ゲル状化合物からトルエンやヘキサメチルジシラザンの未反応物、副生成物等を除去した。トルエン溶液への浸漬からこのエタノール洗浄までに 5 日間を要した。

【0055】次に、上記ゲル状化合物を 18℃、55 気圧の液化二酸化炭素中に入れた。耐圧容器内をエタノールと二酸化炭素の混合物を分散媒として満たし、この分散媒の超臨界条件である 80℃、160 気圧にした。この温度、圧力で超臨界状態の二酸化炭素を流通した後に減圧し、ゲル状化合物に含まれるエタノールと二酸化炭素を除去した。その後、耐圧容器から取り出し、厚さ 5 mm と 20 mm の疎水性エアロゲルを得た。

【0056】比較例 4

比較例 3 において、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンに代えて、トリメチルクロロシランを用い、この処理溶液の溶媒としてトルエンに代わりエタノールを用い、処理溶液の加熱温度を 75℃とした以外は、比較例 3 と同様の条件で実施し、疎水性エアロゲルを得た。

【0057】

【表 1】

| | 11 アルコキシシランの種類 | 触媒の種類 | 処理前洗浄溶媒の種類 | 疎水化処理剤 | 12 分散媒の種類 | 超臨界乾燥条件 |
|------|-------------------|----------|------------|-------------|-------------------------|---------------|
| 実施例1 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 160atm |
| 実施例2 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | トリメチルクロロシラン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 160atm |
| 実施例3 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | CO ₂ | 40℃ 80atm |
| 実施例4 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール | 250℃ 80atm |
| 実施例5 | テトラエトキシシラン | フッ化アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 160atm |
| 実施例6 | テトラメトキシシランのオリゴマー | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 160atm |
| 実施例7 | テトラメトキシシランのオリゴマー | アンモニア | なし | ヘキサメチルジシラザン | CO ₂ | 40℃ 80atm |
| 実施例8 | テトラメトキシシランのオリゴマー | アンモニア | 水 | ヘキサメチルジシラザン | CO ₂ | 40℃ 80atm |
| 比較例1 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | --- | エタノール / CO ₂ | 80℃ 160atm |
| 比較例2 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | --- | エタノール | 250℃ 80atm |
| 比較例3 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | トルエン (液体) | 80℃ 160atm |
| 比較例4 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール (液体) | 80℃ 160atm |

【0058】得られた厚さ5mmのエアロゲルの耐湿試験を行い、吸湿前と吸湿後のかさ密度、熱伝導率、光透過率を評価した。また超臨界乾燥した後の比表面積を確認した。

【0059】吸湿条件はエアロゲルを温度60℃、相対湿度90%で48時間放置した。比表面積はエアロゲルを窒素吸着法によるBET法を用いた。

【0060】熱伝導率は、英弘精機株式会社製、熱伝導率測定装置を用い、ASTM-C518に基づいて、20℃～40℃の熱伝導率を測定した。

【0061】光透過率は、株式会社日立製作所製、自記分光光度計、U-3400を用い、エアロゲルの光透過率分布を測定し、JIS-R3106に基づいて求めた。

【0062】結果は表2のとおりであった。実施例1～8のエアロゲルは、比較例1、2に比べ吸湿前と吸湿後の間で、かさ密度、熱伝導率、光透過率の経時的変化が少なかった。

【0063】

【表2】

13

14

| | 比表面積 (m^2/g) | かさ密度 (g/cm^3) | | 熱伝導率 ($\text{kcal}/\text{m h}^\circ\text{C}$) | | 光透過率 (%) | |
|------|-----------------------------------|------------------------------------|------|--|-------|-------------|------|
| | | 吸湿前 | 吸湿後 | 吸湿前 | 吸湿後 | 吸湿前 | 吸湿後 |
| 実施例1 | 1108 | 0.04 | 0.04 | 0.010 | 0.011 | 91.8 | 91.2 |
| 実施例2 | 1116 | 0.05 | 0.05 | 0.011 | 0.011 | 90.5 | 90.4 |
| 実施例3 | 1201 | 0.04 | 0.04 | 0.011 | 0.011 | 92.4 | 91.9 |
| 実施例4 | 1088 | 0.05 | 0.05 | 0.011 | 0.012 | 89.8 | 89.0 |
| 実施例5 | 905 | 0.10 | 0.10 | 0.012 | 0.012 | 85.1 | 84.6 |
| 実施例6 | 1386 | 0.04 | 0.04 | 0.010 | 0.010 | 95.5 | 95.2 |
| 実施例7 | 1258 | 0.04 | 0.04 | 0.012 | 0.012 | 92.5 | 92.3 |
| 実施例8 | 1055 | 0.05 | 0.05 | 0.013 | 0.013 | 92.0 | 92.0 |
| 比較例1 | 1005 | 0.06 | 0.17 | 0.011 | 0.020 | 86.2 | 58.2 |
| 比較例2 | 897 | 0.08 | 0.21 | 0.013 | 0.038 | 85.4 | 59.7 |
| 比較例3 | 886 | 0.04 | 0.04 | 0.011 | 0.011 | 81.9 | 80.8 |
| 比較例4 | 916 | 0.04 | 0.04 | 0.013 | 0.013 | 82.5 | 81.3 |

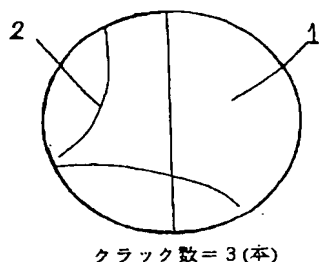
【0064】ひび割れの評価として、厚さ5mmのエアロゲルではひび割れないので、厚さ20mmのエアロゲルで測定した。超臨界乾燥が終了した際の、エアロゲルの外観を目視で観察し、クラック数を数えた。測定は、図1に示す如く、エアロゲル(1)の上面と、及び図2に示す如く、エアロゲル(1)の側面から観察し、目視で連続的なクラック(2)を1本として、このエアロゲル(1)の上面と側面の総和をクラック数とした。40
このクラック数の平均と測定した試料数を表3に示した。比較例3、4はクラック数が多数発生したのに比較し、実施例1～8はいずれも少なかった。

【0065】

【表3】

| | 試料数 n (個) | 平均 クラック数 (本) |
|-------|-----------------|--------------------|
| 実施例 1 | 12 | 0.33 |
| 実施例 2 | 8 | 0.00 |
| 実施例 3 | 12 | 0.25 |
| 実施例 4 | 8 | 0.38 |
| 実施例 5 | 8 | 0.00 |
| 実施例 6 | 8 | 0.63 |
| 実施例 7 | 12 | 0.00 |
| 実施例 8 | 12 | 0.25 |
| 比較例 1 | 12 | 0.25 |
| 比較例 2 | 12 | 0.42 |
| 比較例 3 | 16 | 5.38 |
| 比較例 4 | 16 | 4.94 |

【図 1】



【0066】

【発明の効果】本発明の製法によって、水分の吸着による断熱性、透光性、及びかさ密度の経時的な劣化のない、疎水性を有するエアロゲルが得られる。このエアロゲルは、疎水化処理剤の拡散によってゲル状化合物の内部まで均一に疎水化されるので、ひび割れがない状態で作製できる。さらに、疎水化処理剤の拡散が素早いので、疎水化処理の時間が従来の疎水化処理に比較して短時間でできるので、生産の効率が良い。

10 【0067】上記エアロゲルは、例えば、開口部での断熱材、音響材料、チェレンコフ素子、触媒担持体等の用途に有用である。

【図面の簡単な説明】

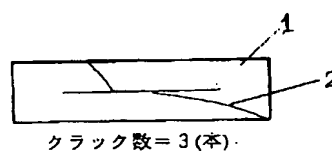
【図 1】本発明の実施例及び比較例に係るひび割れ評価方法を示し、エアロゲルの上面のクラックを示した略図である。

【図 2】本発明の実施例及び比較例に係るひび割れ評価方法を示し、エアロゲルの側面のクラックを示した略図である。

20 【符号の説明】

- 1 エアロゲル
- 2 クラック

【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 2 月 25 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】

【表 1】

| | アルコキシシランの種類 | 触媒の種類 | 処理前洗浄溶媒の種類 | 酸水処理剤 | 分岐媒の種類 | 超臨界乾燥条件 |
|------|------------------|----------|------------|-------------|-------------------------|---------------|
| 実施例1 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 150atm |
| 実施例2 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | トリメチルクロロシラン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 150atm |
| 実施例3 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | CO ₂ | 40℃ 80atm |
| 実施例4 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール | 250℃ 80atm |
| 実施例5 | テトラエトキシシラン | フッ化アモニウム | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 150atm |
| 実施例6 | テトラメトキシシランのオリゴマー | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | エタノール / CO ₂ | 80℃ 150atm |
| 実施例7 | テトラメトキシシランのオリゴマー | アンモニア | なし | ヘキサメチルジシラザン | CO ₂ | 40℃ 80atm |
| 実施例8 | テトラメトキシシランのオリゴマー | アンモニア | 水 | ヘキサメチルジシラザン | CO ₂ | 40℃ 80atm |
| 比較例1 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | --- | エタノール / CO ₂ | 80℃ 150atm |
| 比較例2 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | --- | エタノール | 250℃ 80atm |
| 比較例3 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | ヘキサメチルジシラザン | トルエン (液体) | 80℃ 150atm |
| 比較例4 | テトラメトキシシラン | アンモニア | エタノール | トリメチルクロロシラン | エタノール (液体) | 80℃ 150atm |

フロントページの続き

(72)発明者 上垣 百合子

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内